BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND





Bescheinigung

Herr Daniele Casalini in Domodossola/Italien hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Oberflächenbeschichteter Hartstoff"

am 19. Juli 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 09 C und D 21 H der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 17. Mai 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 33 710.1

Jerofsky

WESTPHAL MUSSGNUG & PARTNER PATENTANWÄLTE EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

cad001

Daniele Casalini via Piave 64

I-28845 Domodossola (VB) ITALIEN

- Patentanmeldung -

Oberflächenbeschichteter Hartstoff

Beschreibung

Oberflächenbeschichteter Hartstoff, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung

5

Die Erfindung betrifft einen oberflächenbeschichteten Hartstoff gemäß Anspruch 1, ein Verfahren zu dessen Herstellung gemäß Anspruch 12 sowie dessen Verwendung gemäß Anspruch 19.

Es ist bekannt, dass Lackschichten auf Fußbödenlaminaten, Echtholzlaminaten, Parkett, Möbeln oder auch ganz allgemein auf Holz- oder Kunststoffplatten zur Erzielung eines Verschleißschutzes mit Hartstoffen versetzt werden. Dabei werden Lacksysteme auf der Basis von Phenol-, Melamin-, Aldehyd-,

15 Formaldehyd-, Harnstoff-, Epoxy-, Polyester und/oder Polyurethanharzen eingesetzt. Ein bevorzugtes Lacksystem sind die
Melaminharze. Als Hartstoff ist aufgrund seiner Härte, Transparenz, Inertheit und Verfügbarkeit Aluminiumoxid in Form
von Elektrokorund, Sinterkorund, Einkristallkorund und/oder

20 kalzinierten oder gesinterten Tonerdeprodukten, wie z.B. plättchenförmige Tonerden, für die Erhöhung der Verschleißfestigkeit der Schichten prädestiniert.



30

35

Die EP 0 732 449 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von abriebfesten Laminaten, wobei das bei der Herstellung eingesetzte Dekorpapier oberflächlich mit einer Mischung aus Melaminharz, Cellulose-Fasern, Korund als Hartstoff, Additiven und Wasser beschichtet und anschließend auf eine bestimmte Restfeuchte getrocknet wird. Das Dekorpapier wird auf die übliche Weise im Laminat verarbeitet. Nach dem Verpressen des Laminats und dem Aushärten des Melaminharzes liegt der Korund fest eingebunden in der Harzschicht vor, deren Abriebfestigkeit sich aufgrund der Härte des Korundes deutlich erhöht. In der DE 195 29 987 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung hochabriebfester Lackschichten auf einem festen Trägermaterial beschrieben, wobei entweder die Oberfläche des Trägermaterials direkt mit dem verschleißhemmenden Mittel bestreut und

anschließend mit einem Kunstharzlack (Acrylatharz-, Polyesterharz oder Polyurethanharzlacke) überzogen wird, oder das verschleißhemmende Mittel auf die bereits mit Lack versehene Oberfläche des Trägermaterials gestreut wird. Allgemein nimmt dabei die verschleißhemmende Wirkung des Hartstoffes mit zunehmender Korngröße und zunehmendem Füllgrad in der Lackschicht zu. Die maximal einsetzbare und gleichzeitig optimale Korngröße wird durch die Dicke der Lackschicht bestimmt. Der optimale Füllgrad entspricht jedoch nicht dem möglichen Maximum, sondern wird durch die gleichzeitige Anforderung nach möglichst hoher Transparenz für die Lackschicht begrenzt. Das anschließende Verpressen und das Aushärten des Kunstharzlakkes geschieht unter Anwendung der bekannten Technologie. Eine zusätzliche Variante, die sich besonders für Laminate anbietet, besteht darin, dass ein transparentes Overlay-Papier, in das ein entsprechender Hartstoff eingelagert wurde, mit Lack getränkt, anschließend mit der Dekorschicht verpresst und ausgehärtet wird. Als verschleißhemmendes Mittel wird bevorzugt Korund eingesetzt.

20

30

35

5

10

15

Die Herstellung von synthetischem Korund erfolgt üblicherweise im Lichtbogenofen, wobei der Ausgangsstoff Tonerde oder Bauxit bei ca. 2000 °C geschmolzen wird. Das Produkt fällt bei diesem Prozeß in großen Blöcken von mehreren Tonnen an, die nach dem Abkühlen zerkleinert und anschließend zu einer Körnung aufbereitet werden. Typische Einsatzgebiete für Korundkörnungen, die in den unterschiedlichsten Absiebungen und Korngrößen von einigen Millimetern bis zu wenigen Mikrometern angeboten werden, sind Schleifmittel und Feuerfestprodukte. Bei der Zerkleinerung des Korundes entsteht aufgrund seines Sprödbruchverhaltens eine stark zerklüftete Oberfläche mit vielen Stufenversetzungen, Mikrokanten, Rillen und Rissen. Ähnliche Kornoberflächen mit zusätzlichen Poren weisen gesinterte oder kalzinierte Tonerden auf, besonders wenn sie vorher einem Mahlprozeß unterzogen wurden. Derartige Kornoberflächen zeigen eine hohe Kapillarität in Bezug auf niedrigviskose Flüssigkeiten. Diese Korneigenschaft hat sich bei der

10

15

20

30

35

Verarbeitung von Aluminiumoxid zu abriebfesten Schichten als nachteilig herausgestellt.

Entsprechend dem aktuellen Stand der Technik wird eine abriebfeste Lackschicht heute durch ein einschichtiges Auftragen des verschleißhemmenden Lackes, dem die Hartstoffkörnung bereits zugemischt wurde, anschließendes Trocknen und Verpressen hergestellt. Danach liegen die Hartstoffpartikel teilweise direkt an der Oberfläche der Schutzschicht, so dass beispielsweise Tinte oder andere farbige Flüssigkeiten mit hohem Kriechvermögen in die Mikrokapillaren dieser Hartstoffpartikel irreversibel eindringen und dadurch nicht mehr entfernbare Flecken auf der Laminat- oder Lackoberfläche verursachen. Versuche, diese Effekte durch den Einsatz von niedrigviskosen Lacksystemen, die die gesamte Kornoberfläche bedecken, zu vermeiden, waren erfolglos, da eine Mindestviskosität erforderlich ist, um die gewünschte Schichtstärke des Lackes zu erreichen.

Ein weiterer Nachteil dieser stark zerklüfteten und nicht vollständig mit Lack benetzbaren Oberflächen der Hartstoff-körner liegt darin, dass an den erwähnten Mikrokanten, Rissen und Stufenversetzungen das Licht diffus gestreut und damit die Transparenz der mit Aluminiumoxid gefüllten Lackschicht erniedrigt wird. Eine hohe Transparenz ist jedoch eines der wichtigsten Kriterien für diese Schichten, die häufig in Bereichen eingesetzt werden, in denen optische Effekte eine große Rolle spielen. Hinzu kommt, dass sich gerade an den Mikrokanten und Rissen leicht Luftbläschen anlagern, wodurch zusätzlich eine diffuse Lichtstreuung hervorgerufen und die Transparenz weiter erniedrigt wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Hartstoffkorn zur Verfügung zu stellen, das die beschriebenen Nachteile nicht aufweist. Gelöst wird diese Aufgabe durch einen Hartstoff mit den Merkmalen gemäß Anspruch 1, durch ein Verfahren zu dessen Herstellung gemäß Anspruch 13 sowie dessen Verwendung gemäß den Ansprüchen 19 und 20.

5

Vorteilhafte Ausführungsvarianten der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

10

Konkret wird dies durch einen Hartstoff mit einer Härte $(HV_{0,2})$ von \geq 10 Gpa, dessen Oberfläche mit einer Polysiloxanschicht versehen ist.

Bevorzugt erfolgt die Behandlung des Hartstoffs mit einer Polysiloxanlösung der Formel

15

20

25

wobei der Rest R jeweils Wasserstoff, eine Alkyl- und/oder eine Phenylgruppe und n eine ganze Zahl von 1 bis 100 sein kann. Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn der organische Rest R eine Methylgruppe ist.

30

35

Oberflächenbehandlungen oder Beschichtungen von Hartstoffpartikeln sind seit langem bekannt und werden zu den verschiedensten Zwecken durchgeführt. So wird in der EP 0 387 748 ein hydrophob beschichtetes Schleifkorn auf Korund- und/oder Siliziumcarbidbasis beschrieben, das oberflächlich mit einem hochdispersen hydrophoben Siliziumdioxid behandelt wird, wodurch die Stärke der Einbindung des Korns in Kunstharzbindungen verbessert werden soll. Ebenfalls eine Verbesserung der Einbindung von Schleifkörnern in Kunstharzsystemen wird nach der EP 304 616 durch eine Oberflächenbehandlung mit hygroskopischen und/oder hydrophilen Substanzen erreicht. Daneben hat

die Behandlung noch den zusätzlichen Effekt, daß die Streufähigkeit eines so behandelten Korns im elektrostatischen Feld verbessert wird.

5 Üblich sind auch keramische Ummantelungen von Körnern mit einem Binder und einem Pigment, um die Oberfläche des Korns zu vergrößern und damit wiederum die Einbindung des Korns bei der Herstellung von Schleifmitteln zu verbessern. Auch diese Ummantelung hat den Effekt, daß gleichzeitig die Streufähigkeit der Körnung verbessert wird. Mit keiner der oben genannten Behandlungen können jedoch die Nachteile des Aluminiumoxids beim Einsatz in Lackschichten oder Laminaten (hohe Kapillarität gegenüber niedrigviskosen Flüssigkeiten und diffuse Streuung des Lichtes) ausgeglichen werden.

15

20

Mischt man dagegen eine Hartstoffkörnung auf Aluminiumoxidbasis mit Polysiloxanen oder entsprechenden Emulsionen bzw. Lösungen, erreicht man aufgrund des hervorragenden Kriechvermögens der Polysiloxane eine vollständige Beschichtung der Oberfläche der einzelnen Körner, wobei die eingangs erwähnten Mikrokanten, Risse, Rillen und Stufenversetzungen bedeckt bzw. aufgefüllt sind, so dass niedrigviskose Flüssigkeiten nicht mehr in das Korn eindringen können und auch keine diffuse Lichtstreuung an Rissen oder Kanten stattfindet.

25

30

35

Als Hartstoff auf Aluminiumoxidbasis kommen Elektroschmelzkorund, Einkristallkorund, Sinterkorund, Tabulartonerde, kalzinierte und gesinterte Tonerdeprodukte, wie z.B. plättchenförmige Tonerden, oder auch Mischungen daraus in Frage. In der Korngröße gibt es für den einzusetzenden Hartstoff keine Einschränkungen. Je nach Bedarf und Anwendungsfall können sowohl Mikro- wie Makrokörnungen gemäß vorliegender Erfindung behandelt werden. Die Härte des Hartstoffkorns sollte jedoch einen Mindestwert von 10 GPa, bevorzugt 15 GPa, aufweisen, um einen wirkungsvollen Verschleißschutz bieten zu können. Die Behandlung selber erfolgt in bekannter Weise durch Aufsprühen einer entsprechenden Polysiloxanlösung bzw. -emulsion oder Vermi-

15

20

schen des Hartstoffes mit einer Polysiloxanlösung oder -emulsion in geeigneten Mischern (Taumelmischer, Drehmischer, Freifallmischer und/oder Intensivmischer). Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, je nach Feuchtigkeitsgehalt der Ausgangskörnung direkt vor der Beschichtung eine Wärmebehandlung in einem Temperaturbereich zwischen 100 °C und 600 °C durchzuführen, um die Oberfläche mitsamt Poren und Rissen von anhaftender Feuchtigkeit zu befreien. Die Menge und Konzentration der Polysiloxanlösung muß so gewählt werden, dass die gesamte Oberfläche der einzelnen Körner nach der Behandlung bedeckt ist. Je feiner die zu behandelnde Körnung ist, um so mehr Polysiloxan muß eingesetzt werden. Vor allem wirtschaftliche Überlegungen sprechen dafür, eine vollständige, aber möglichst dünne Schicht aufzutragen. Die Mengen an Polysiloxan, die für eine vollständige Beschichtung benötigt werden, liegen zwischen 0,001 und 10 Gew.-%, meist zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, bezogen auf den eingesetzten Hartstoff. Bevorzugt liegt aus den oben genannten Gründen bei der Behandlung die Menge an eingesetztem Polysiloxan zwischen 0,5 und 1,5 Gew.-%, bezogen auf den eingesetzten Hartstoff. Die optimale Menge hängt von der Korngröße bzw. der spezifischen Oberfläche des Schleifkorns ab. Die vorteilhafte Wirkung verändert sich beim Überschreiten der optimalen Menge über einen relativ großen Bereich kaum. Die Viskosität des eingesetzten Polysiloxans bzw. der entsprechenden Emulsion oder Lösung sollte den Wert von 1500 mPa*s bei Raumtemperatur nicht überschreiten, um eine optimale Wirkung der Ummantelung zu erreichen.

Zusätzlich zu den verbesserten optischen Eigenschaften der

Lack- und Laminatschichten wurde überraschenderweise beim
Einbau der erfindungsgemäß behandelten Hartstoffe gefunden,
dass die Abriebfestigkeit dieser Schichten höher ist als die
vergleichbarer Schichten, in denen unbehandelte Hartstoffkörner eingelagert sind. Die Abriebfestigkeit wurde im sogenannten Tabertest bestimmt, bei dem ein Prüfkörper unter belasteten, zylindrischen, mit definiertem Schmiergelpapier belegten

Reibrädern rotiert. Die bis zu einem festgelegten Grad des Abriebes notwendige Zahl an Umdrehungen wird gemessen.

Als eine mögliche Erklärung für diesen überraschenden Effekt kann das hohe Gleit- und Schmiervermögen der Polysiloxane herangezogen werden. Die Verschleißprüfung selber ist nichts anderes als ein Schleifprozeß und der Einsatz von Schmiermitteln (z.B. Öl) beim Schleifen ist eine allgemein bekannte Technologie, um die Reibkoeffizienten zwischen Werkstoff und Schleifmittel herabzusetzen und damit die Aggressivität des Schleifmittels zu vermindern. Im vorliegenden Falle wird möglicherweise so die Wirkung des Schleifpapiers reduziert und der Abrieb der Lack- oder Laminatschicht verringert.

15 Im folgenden wird die Erfindung beispielhaft erläutert, ohne dass darin eine Einschränkung zu sehen ist.

Beispiele 1 - 5

1 kg Edelkorund Weiß (Alodur® WSK, Fa. Treibacher Schleifmittel) in der Körnung F280 wurden bei 400°C getempert, anschließend in einem Taumelmischer mit einer verdünnten, wäßrigen Polysiloxan-Emulsion (Baysilone® Ölemulsion H, Fa. Bayer Leverkusen) besprüht und anschließend 20 Minuten intensiv gemischt. Das beschichtete Korn wurde dann 20 Minuten bei .120 °C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. Anschließend wurde jeweils der Gesamtgehalt an SiO₂ und der Anteil an Polysiloxan auf der Kornoberfläche bestimmt.

15

30

35

Bsp.	Baysilone Ölemulsion H Gesam	ntgehalt an SiO ₂ (Gew%)	Gehalt (Gew%) an Polydimethylsiloxan
1	1 ml in 15 ml H2O	0,032	0,025
2	5 ml in 15 ml H2O	0,135	0,128
3	15 ml (unverdünnt)	0,589	0,582
4	30 ml (unverdünnt)	1,309	1,302
5	60 ml (unverdünnt)	2,743	2,704
6*	-	0,007	-

6* = unbehandeltes Vergleichsmaterial

Tabelle 1: Konzentrationsreihe

Die besten Ergebnisse in dieser Versuchsreihe wurden mit Beispiel 4 erzielt. Die Charakterisierung erfolgte anhand von elektronenmiskroskopischen Aufnahmen und Messungen von Abriebwerten im Vergleich zur unbehandelten Körnung.

Die Abbildung 1 im Anhang zeigt das unbeschichtete Korn (Beispiel 6) mit einer sehr fein strukturierten und zerklüfteten Oberfläche. Im Vergleich dazu ist in der Abbildung 2 die Kornoberfläche (Beispiel 4) zu sehen, die durch die erfindungsgemäße Beschichtung vollständig bedeckt ist. Die Risse sind geschlossen und weitestgehend ausgefüllt. Die Kanten sind abgerundet und Stufenversetzungen sind nicht mehr zu erkennen. In den Abbildungen 3 und 4 im Anhang wird die Auswirkung der erfindungsgemäßen Beschichtung auf die Transparenz einer Lackschicht dokumentiert. Während die unbeschichteten Körner (Beispiel 6) in der Abbildung 3 deutlich sichtbar in der Lackschicht vorliegen und eine relativ hohe Zahl von intrakristallinen optischen Brechungskanten zu erkennen sind,

sind die erfindungsgemäß beschichteten Hartstoffkörner in der Abbildung 4 nur noch schwach anhand der Korn-Harz-Grenzflächen zu erkennen. Intrakristalline optische Brechungskanten fehlen vollständig.

5

In der Tabelle 2 sind die gemäß Normentwurf prEN 13329:1998, Anhang E ermittelten IP-Abriebswerte aufgeführt.

10

Bsp.	IP-Mittelwer	t aus drei Prüfkörpern	Verschleißfestigkeit
			im Vergleich zum un-
			behandelten Korn
	1 2	2200	105 %
	2 2	2200	105 %
	3 2	2300	109 %
	4 2	2500	119 %
	5 2	2500	119 %
	5* 2	100	100 %

Tabelle 2: Abriebwerte

Dabei zeigen die Prüfkörper, die in der Verschleißschicht das erfindungsgemäß ummantelte Hartstoffkorn (Beispiel 4) enthalten, sogar eine - im Vergleich zum Beispiel 6 - um 19 % erhöhte Abriebfestigkeit.

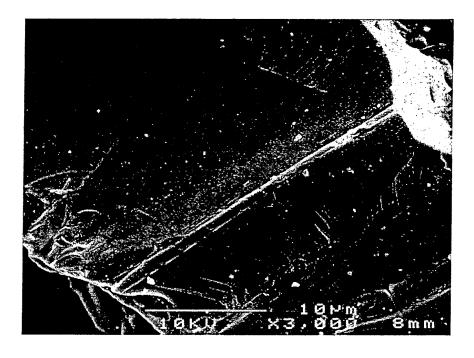


Abbildung 1: REM-Aufnahme einer Oberfläche eines unbehandelten Hartstoffkornes in 3.000-facher Vergrößerung

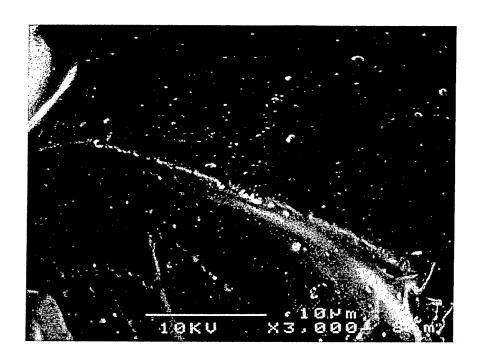


Abbildung 2: REM-Aufnahme der Oberfläche eines erfindungsgemäß behandelten Kornes in 3.000-facher Vergrößerung



Abbildung 3:

Oberfläche einer Lackschicht mit unbehandelten Hartstoffkörner

5



15



Abbildung 4:

Oberfläche einer Lackschicht mit erfindungsgemäß ummantelten Hartstoffkörnern



15

20

30

Patentansprüche

- 1. Oberflächenbeschichteter Hartstoff mit einer Härte $(HV_{0,2}) \geq 10 \ \text{GPa, dessen Oberfläche eine Polysiloxanschicht aufweist.}$
 - 2. Oberflächenbeschichteter Hartstoff gemäß Anspruch 1, dad urch gekennzeichnet, dass die Härte $(HV_{0.2}) > 15$ GPa beträgt.
 - 3. Oberflächenbeschichteter Hartstoff gemäß Anspruch 1 oder 2, dad urch gekennzeichnet, dass die Basis des Hartstoffes Aluminiumoxid ist.
 - 4. Oberflächenbeschichteter Hartstoff gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Basis des Hartstoffes aus Elektrokorund, Einkristallkorund, Sinterkorund, Sintertonerde und/oder kalzinierter Tonerde bzw. Mischungen aus diesen besteht.
 - Oberflächenbeschichteter Hartstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die Oberfläche des Hartstoffes mit einem Polysiloxan der Formel

35 beschichtet ist.

- 6. Oberflächenbeschichteter Hartstoff gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R Wasserstoff, eine Alkyl- und/oder eine Phenylgruppe ist.
- 7. Oberflächenbeschichteter Hartstoff gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass neine ganze Zahl zwischen 1 und 100 ist.

5

8. Oberflächenbeschichteter Hartstoff gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass der
Rest R bevorzugt eine Methylgruppe ist.

15

9. Oberflächenbeschichteter Hartstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die Menge an Polysiloxan auf seiner Oberfläche 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den eingesetzten Hartstoff, beträgt.

20

10. Oberflächenbeschichteter Hartstoff gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Polysiloxan 0,01 bis 5 Gew.-% beträgt.

25

11. Oberflächenbeschichteter Hartstoff gemäß Anspruch 9, dad urch gekennzeichnet, dass die Menge an Polysiloxan besonders bevorzugt 0,1 bis 1,5 Gew.-% beträgt.

30

12. Verfahren zur Herstellung eines Hartstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass eine Hartstoffkörnung mit einem Polysiloxan, einer Polysiloxan-Emulsion oder einer verdünnten Polysiloxan-Emulsion vermischt wird.

- 13. Verfahren gemäß Anspruch 12,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die
 Hartstoffkörnung vor dem Mischvorgang einer Wärmebehandlung in einem Temperaturbereich zwischen 100 °C und 600
 °C unterzogen wird.
 - 14. Verfahren gemäß Anspruch 12 oder 13,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die
 Hartstoffkörnung nach dem Beschichten mit Polysiloxan in
 einem Temperaturbereich zwischen 100 °C und 400 °C getrocknet wird.
- 15. Verfahren gemäß Anspruch 14,
 15 dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknungstemperatur zwischen 100 °C und 200 °C liegt.
- Verfahren gemäß einem der Ansprüche 12 bis 15,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass eine
 wäßrige Polysiloxan-Emulsion eingesetzt wird.
 - 17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 12 bis 16, dad urch gekennzeich net, dass die Viskosität des eingesetzten Polysiloxans, der Polysiloxan-Emulsion oder der verdünnten Polysiloxan-Emulsion unter 1500 mPa*s liegt.
 - 18. Verfahren gemäß Anspruch 17,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die
 Viskosität des eingesetzten Polysiloxans, der Polysiloxan-Emulsion oder verdünnten Polysiloxan-Emulsion unter
 1000 mPa*s liegt.
- 19. Verwendung eines Hartstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 35 bis 11 als verschleißhemmendes Mittel in Lackschichten auf Basis von Phenol-, Melamin-, Aldehyd-, Harnstoff-,

Formaldehyd-, Epoxy-, Polyester- und/oder Polyurethan-harzen.

20. Verwendung eines Hartstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 als verschleißhemmendes Mittel in transparenten Overlay-Papieren zur Herstellung von verschleißfesten Lackschichten.



Zusammenfassung

Oberflächenbeschichteter Hartstoff mit einer Härte $(HV_{0,2}) \ge 10$ GPa, dessen Oberfläche eine Polysiloxanschicht aufweist. Verfahren zu dessen Herstellung, bei dem eine Hartstoffkörnung mit einem Polysiloxan, einer Polysiloxan-Emulsion oder einer verdünnten Polysiloxan-Emulsion vermischt wird. Verwendung eines derartigen Hartstoffs als verschleißhemmendes Mittel in Lackschichten.

